

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 011 730
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79104326.8

(51) Int. Cl.³: C 10 M 3/14

(22) Anmeldetag: 06.11.79

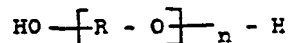
(30) Priorität: 25.11.78 DE 2851057

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.80 Patentblatt 80/12(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)(72) Erfinder: Liebold, Gert, Dr. Dipl.-Chem.
Hundert Morgen 37
D-6803 Edingen(DE)(72) Erfinder: Barthold, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.
Kurt-Schumacher-Strasse 5
D-6940 Weinheim(DE)

(54) Bremsflüssigkeiten mit konservierender Wirkung mit einem Gehalt an Fettsäuren.

(57) Bremsflüssigkeiten auf der Grundlage von Polyglykoläthern als Basiskomponenten, Polyglykolen als Schmiermittelkomponenten, Inhibitoren und Antioxydationsmittel mit einem Gehalt von

A) 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Bremsflüssigkeit von Polyalkylenglykolen in Form von einheitlichen Verbindungen oder Gemischen von Verbindungen der Formel I



in der R einen 1,2-Äthylen- und/oder 1,2-Propylenrest, wobei, bezogen auf die einzelne Verbindung oder das Gemisch, die Zahl der Propylenreste überwiegt und n eine Zahl von 10 oder mehr bedeutet, und wobei das durchschnittliche Molekulargewicht 500 bis 3 000 beträgt, und

B) 0,1 bis 3 Gew.-% einer an sich als Korrosionsinhibitor bekannten Fettsäure.

EP 0 011 730 A1

0011730

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/033522

Bremsflüssigkeiten mit konservierender Wirkung mit einem Gehalt an Fettsäuren

Die Erfindung betrifft Bremsflüssigkeiten mit einem Gehalt an Fettsäuren.

5

Handelsüblichen Bremsflüssigkeiten, die den US-Normen des Federal Motor Vehicle Safety Standard FMVSS 116, DOT 3 bzw. des Handbook of the Society of Automotive Engineers SAE J 1703 entsprechen, bestehen im wesentlichen aus: Glykol-
10 äthern als Basiskomponenten, Polyglykolen als Schmiermittelkomponenten und enthalten Inhibitoren zwecks Korrosionsschutz und Antioxidationsmittel.

15

Diese DOT-3-Bremsflüssigkeiten weisen im allgemeinen guten Korrosionsschutz gegenüber Weißblech, Stahl, Grauguß, Messing, Kupfer und Aluminium auf. Der Korrosionsschutz ist jedoch nur dann gewährleistet, wenn die Metalle vollständig in die Flüssigkeit eingetaucht werden oder sonst von ihr gut benetzt werden.

20

Um Bremsteile, insbesondere Radbremszylinder aus Grauguß, nach der Herstellung und Funktionsprüfung rostfrei lagern zu können, ist die Imprägnierung mit speziellen Bremspasten üblich.

25

Ein wesentlicher Nachteil dieser Bremspasten besteht darin, daß sie bei Wiederbefüllung des Bremssystems mit Bremsflüss-

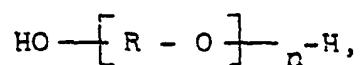
igkeit die Viskosität erheblich erhöhen, so daß die Viskosität der eingefüllten Bremsflüssigkeit unter Umständen die maximalen Viskositäten von 1500 cSt bei -40°C wesentlich übersteigt. Derartige Mischungen erfüllen dann nicht mehr
5 die Anforderungen der FMVSS 116, DOT 3.

Es bestand daher die Aufgabe, Bremsflüssigkeiten vorzuschlagen, die gleichzeitig zur Imprägnierung verwendet werden können und die die Lagerung der Bauteile über längere Perioden ohne Korrosion ermöglichen.
10

Allein die Erhöhung der Inhibitorkonzentration bzw. die Verwendung anderer Inhibitoren, z.B. von Fettsäuren kann zwar die korrosionsschützende Wirkung auf den benetzten
15 Teil erhöhen. Man erhält aber nicht Flüssigkeiten die den Anforderungen, die an Bremsenschutzflüssigkeiten, gestellt werden, entsprechen. Außerdem kann man die Konzentration der Fettsäuren oder Fettsäurederivate nur geringfügig steigern, weil diese Komponenten bei tiefer Temperatur zur Ausfällung neigen bzw. erhöhte Gummiquellung der SBR-Man-
20 schetten verursachen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Bremsflüssigkeiten auf der Grundlage von Polyglykoläthern als Basiskomponenten, Polyglykolen als Schmiermittelkomponenten, Inhibitoren und Antioxydationsmittel der genannten Forderung genügen, wenn sie einen Gehalt von
25

A) 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Bremsflüssigkeit von Polyalkylenglykolen in Form von einheitlichen Verbindungen oder Gemischen von Verbindungen der Formel I
30



in der R einen 1,2-Äthylen- und/oder 1,2-Propylenrest, wobei, bezogen auf die einzelne Verbindung oder das Gemisch, die Zahl der Propylenreste überwiegt und n eine Zahl von 10 oder mehr bedeutet, und wobei das durchschnittliche Molekulargewicht 500 bis 3 000 beträgt, und

B) 0,1 bis 3 Gew.% einer an sich als Korrosionsinhibitor bekannten Fettsäure

aufweisen.

Die hochmolekularen Polyalkylenglykole sind dabei Trägersubstanzen, die geringe Wasserlöslichkeit aufweisen und durch hohe Lipophililität gekennzeichnet sind. Dadurch können sie die Fettsäuren vermehrt lösen, so daß die Konzentration der Fettsäuren bis zu 3 % in der Bremsflüssigkeit betragen kann.

Die erfindungsgemäß in den Bremsflüssigkeiten enthaltenen Polyalkylenglykole der Formel I können durch allein aus Polypropylenglykolen bestehen, durch Mischen von vorwiegend Polypropylenglykolen mit Polyäthylenglykolen oder durch Umsetzen von Gemischen von Äthylenoxid und (in Überschuß) Propylenoxid hergestellt werden, wobei statistische Gemische von Verbindungen entstehen, die im Mittel mehr Propylenoxid als Äthylenoxidreste enthalten und Molekulargewichte in dem angegebenen Bereich aufweisen.

Man kann aber auch Polyäthylenglykole mit Propylenoxid oder Polypropylenglykole mit Äthylenoxid umsetzen, wobei die Ausgangspolyglykole die Menge der Alkylenoxide und die Polymerisationsbedingungen so gewählt werden, daß Polyalkylenglykole gemäß Formel I mit den dort spezifizierten Molekulargewichten von 300 bis 3000, vorzugsweise 1800 bis 2200 entstehen.

Zweckmäßig geht man zur Herstellung der Polyalkylenglykole der Formel I im einzelnen so vor, daß ein Epoxid-Gemisch, bestehend aus den jeweils gewünschten Molverhältnissen Äthylenoxid und Propylenoxid nach an sich bekannten Methoden polymerisiert wird.

Als Korrosionsinhibitoren zuzusetzende Fettsäuren kommen vor allem C_{12} - bis C_{24} -Monocarbonsäuren oder deren Derivate in Betracht.

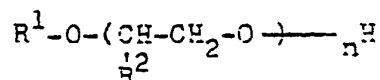
10

Im einzelnen kommen Fettsäuren mit und ohne olefinische Doppelbindungen insbesondere C_{13} -Fettsäuren in Betracht. Geeignete Fettsäuren sind z.B. Ölsäure, Ricinolsäure, Stearinsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

15

Als Basiskomponenten kommen die in Bremsflüssigkeiten üblichen Polyglykoläther der Formel II

20



in Betracht, in der R^1 einen niedermolekularen Alkylrest, vorzugsweise Methyl, R^2 Wasserstoff oder Methyl und n die Zahlen 2 bis 4 bedeutet. Im einzelnen seien genannt:

25

| | |
|-----------------------------|--|
| Methyldiglykol | $CH_3O(CH_2CH_2O)_2H$ |
| Methyltriglykol | $CH_3O(CH_2CH_2O)_3H$ |
| Methyldiglykol oxpropyliert | $CH_3O(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH_2O)_yH$ $x + y = 3 \text{ bis } 6$ |

30

| | |
|------------------|-------------------------|
| Äthyldiglykol | $C_2H_5O(CH_2CH_2O)_2H$ |
| Äthyl-tri-glykol | $C_2H_5O(CH_2CH_2O)_3H$ |

35

Als weitere Inhibitoren und als Antioxydationsmittel kommen ebenfalls an sich bekannte Verbindungen in Betracht, wie sie z.B. in der US-Patentschrift 3 711 410, Spalten 9 bis 11 im einzelnen aufgeführt sind. Insbesondere sind zu

5 nennen:

Benzotriazol, Imidazol, Imidazolin, prim., sek. Amine, Äthanolamine, Bisphenol A, Triphenylphosphit oder 2,4-Di-tert.-butyl-kresol.

10

Die erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeiten können auch Borsäureester von Glykoläthern der Formel II enthalten, z.B. in Mengen von 20 bis 50 Gew.%. Geeignete Borsäureester sind z.B. Methyl-tri-glykol-ortho-borat, Äthyl-tri-glykol-ortho-

15

-borat, Methyl-/Äthyl-di/tri-ortho-borat.
Weitere Boresterverbindungen sind in der US-Patentschrift 3 711 410 im einzelnen beschrieben.

20

Zur Untersuchung der imprägnierenden Wirkung der erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeiten werden Radbremszylinder aus Grauguß längsseitig halbiert, mit Isopropanol gereinigt und gut getrocknet. Man taucht dann den halbierten Bremszylinder jeweils 5 Sekunden in die handelsübliche Bremsflüssigkeit

25

bzw. in die Bremsflüssigkeiten mit verbessertem Korrosionsschutz ein, läßt 5 Sekunden abtropfen und lagert sie in einem geschlossenen Gefäß über einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre. Hierbei zeigt sich, daß bei Verwendung handelsüblicher Bremsflüssigkeiten bereits nach wenigen Stunden

30

ein starkes Rosten der Graugußteile beobachtet werden kann. Bei den erfindungsgemäßen Flüssigkeiten wird hingegen der Ansatz von Rost, selbst nach einer Lagerung von 30 Tagen über der wasserdampfgesättigten Atmosphäre bei Raumtemperatur vermieden.

35

Beispiele erfindungsgemäßer Bremsflüssigkeiten

| Bsp. | Verb.d. Formel I | | weitere Polyglykole | | Polyglykolkäther | | Pettsäure od. Derivat | | weitere Zusätze | |
|------|------------------|--|---------------------|---|------------------|---|-----------------------|----------------------------|-----------------|---|
| | % | | % | | % | | % | | % | |
| 1 | 10 | Mischung aus Polypropylen-glykol m. Mol.gew. 2000 + 900 (1:1) | 20 | EO/PO-Addukt mit Mol.gew. 300 aus 90% PO/10% EO | 65 | Äthyl-diglykol Äthyl-triglykol Methyl-triglykol | 1 | Ölsäure | 4 | Glycerin-Borsäure-Addukt, Benzotriazol |
| 2 | 15 | PO/EO-Addukt mit MW 1800 u. PO/EO-Addukt MW 2000 80% PO/20% EO | 15 | EO/PO-Addukt aus 40% EO 25% PO (2:1) in Butyl-triglykol | 65 | Äthyl-diglykol Äthyl-triglykol Methyl-triglykol | 2 | Ölsäure/ Riciniolsäure | 3 | Di-tert.-Butylphenol, Benzotriazol, Dibutylamin-Glycerin-Borsäureaddukt |
| 3 | 20 | PO/EO-Addukt MW 3000 PO/EO 70:30 | - | | 75 | Äthyl-diglykol | 2 | Riciniolsäure | 3 | Triäthanolamin Triphenylphosphit Benzotriazol Dibutylamin |
| 4 | 17,5 | PO/EO-Addukt MW 2500, 10% PO 90% EO | 2,5 | PO/EO-Addukt MW 300 50% EO 50% EO | 75 | Methyl-diglykol Äthyl-triglykol Butyl-triglykol | 2,5 | Riciniolsäure Glykoleäther | 2,5 | Dibutylamin Benzotriazol 2-Hydroxy-Äthylimidazol Glycerin-Borsäure-Addukt |

% = stets Gew.-%

Zum Vergleich mit üblichen Bremsflüssigkeiten wurden folgende Versuche durchgeführt:

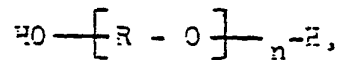
- 5 1. Feuchtigkeitskorrosionstest mit der SAE RM 1 Reference-
-Fluid: Bereits nach wenigen Tagen war starke Korro-
sion der Graugußbremszylinder festzustellen.
- 10 2. Verwendung einer handelsüblichen Bremsflüssigkeit ge-
mäß DOT 3 der folgenden Zusammensetzung: 20 % Polygly-
kol, Mol.-Verh. EO/PO 2:4, Mol.-Gew. 300 20 % Triäthy-
lenglykol, 5 % Butyltriglykol, 25 % Äthyltriglykol,
29,4 % Äthyldiglykol, 0,25 % Dibutylamin, 0,30 % Bis-
phenol A, 0,05 % Benzotriazol. Nach wenigen Stunden
15 bis zwei Tagen war starker Rostansatz auf den Grauguß-
teilen zu beobachten.
- 20 3. Verwendung von einer Bremsflüssigkeit bestehend aus
ca. 70 Gewichtsteilen Glykoläther, 25 % eines handels-
üblichen Schmiermittels auf EO/PO-Basis, (Molverhält-
nis 2:1, Molgewicht 1100) 3 % einer Mischung von Korro-
sionsinhibitoren aus Benzotriazol, Dodecylamin, Tri-
äthanolamin und 2 % Ölsäure. (Die Ölsäure scheidet
sich beim Abkühlen teilweise aus; es tritt eine Trü-
bung ein.) Nach ca. 8 Stunden konnte Rostansatz beob-
25 achtet werden.
- 30 4. Es wurde die gleiche Mischung wie unter 3. angegeben
verwendet, nur wurden anstelle der 25 % Schmiermittel
nur 15 % Schmiermittel verwendet und 10 % eines PO-Ad-
duktes in Kombination mit einem PO/EO-Addukt. (Zusam-
mensetzung 90 % PO/10 % EO, mittlerer MG 2000) Im Kor-
rosionsversuch zeigte sich nach 30 Tagen keinerlei
Rostansatz.

5. 25 % Polypropylenglykol mit Molgewicht 900, 20 % Äthyl-
triglykol, 30 % Äthyldiglykol, 2 % Ölsäure, 1,5 % Dibutylamin, 4 % eines Glycerin-Borsäureadduktes, 0,05 %
Benzotriazol und 17,45 % Methyltriglykol. Die Viskosi-
tät bei -40°C betrug 1276 cSt, der Kochpunkt 215°C ,
pH-Wert 9,3. Die Flüssigkeit entspricht SAE J 1703. Im
Feuchtigkeitskorrosionstest nach 30 Tagen kein Rostan-
satz.
6. Im Feuchtigkeitskorrosionstest ergab eine Bremsflüssig-
keit bestehend aus: 10 % eines Polypropylenglykols vom
Molgewicht ca. 1000, 7,5 % eines Polypropylenglykols,
ca. Molgewicht 2000; 7,5 % eines Schmiermittels beste-
hend aus ca. 3 Molen Äthylenoxid und 3 Molen Propylen-
oxid, 20 % Äthyltriglykol, 30 % Äthyldiglykol, 0,5 %
Rizinsäure, 0,05 % Benzotriazol, 4,3 % Korrosionsin-
hibitor (Umsetzungsprodukt aus Glycerin mit Borsäure-
ester) 1 % Dibutylamin, ca. 20 % Methyltriglykol. Das
Produkt weist eine Viskosität von 1175 cSt bei -40°C
auf, einen Kochpunkt von 218°C , pH-Wert 9,7; nach
30 Tagen keinen Rostansatz. Wird anstelle des Polypro-
pylenglykols mit Molgewicht ca. 1000 + Polypropylengly-
kol mit Molgewicht ca. 2000 und dem EO/PO-Addukt ein
handelsübliches Schmiermittel eingesetzt, so tritt be-
reits nach wenigen Tagen starker Korrosionsansatz ein.

Patentanspruch

5 Bremsflüssigkeiten auf der Grundlage von Polyglykoläthern als Basiskomponenten, Polyglykolen als Schmiermittelkomponenten, Inhibitoren und Antioxydationsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt von

- 10 A) 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Bremsflüssigkeit von Polyalkylenglykolen in Form von einheitlichen Verbindungen oder Gemischen von Verbindungen der Formel I



15 in der R einen 1,2-Äthylen- und/oder 1,2-Propylenrest, wobei, bezogen auf die einzelne Verbindung oder das Gemisch, die Zahl der Propylenreste überwiegt und n eine Zahl von 10 oder mehr bedeutet, und wobei das durchschnittliche Molekulargewicht 500 bis 3 000 beträgt, und

20

- B) 0,1 bis 3 Gew.% einer an sich als Korrosionsinhibitor bekannten Fettsäure.

25

30

35

Q



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0011730

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 4326

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²) |
|--|---|-------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
| X | <u>US - A - 2 434 978</u> (W.A. ZISMAN et al.) * Ansprüche 1-7 * -- | 1 | C 10 M 3/14 |
| X | <u>GB - A - 1 081 294</u> (HOECHST) * Ansprüche 1-3; Seite 1, Zeilen 56-80 * -- | 1 | |
| X | <u>FR - A - 2 171 229</u> (SHELL) * Ansprüche 1-6; Seite 2, Zeile 31 - Seite 3, Zeile 9 * & DE - A - 2 305 918 NL - A - 72 16876 ---- | 1 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²) C 10 M 3/14 |
| | | | KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE |
| | | | X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschrittliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| Den Haag | 04-03-1980 | RO TSAERT | |

EPA form 1503.1 06.78

